

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-323086

(43)Date of publication of application : 20.11.2001

(51)Int.Cl.

C08J 7/00
B32B 27/34
C08G 73/10
C08J 7/04
C09J 7/02
H05K 1/03
// C08L 79:08

(21)Application number : 2000-142072

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.2000

(72)Inventor : KATAOKA KOSUKE
FURUYA HIROYUKI
HASE NAOKI

(54) HEAT RESISTANT BONDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant bonding sheet especially used for copper-clad laminate excellent in heat resistance to soldering and adhesiveness while keeping sufficient mechanical strengths and provide the copper-clad laminate.

SOLUTION: This copper-clad laminate having excellent adhesiveness and excellent heat resistance to soldering can be realized by subjecting the surface of a thermoplastic polyimide layer of heat-resistant bonding sheet having a thermoplastic polyimide layer to plasma discharge treatment in a gas containing $\geq 50\%$ inert gas or corona discharge in the air on at least one side of a heat-resistance base film and laminating copper foil to the resultant heat-resistant bonding sheet. The bonding sheet of the present invention can especially be used for flexible copper-clad laminates.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323086

(P2001-323086A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)	
C 0 8 J 7/00	3 0 6	C 0 8 J 7/00	3 0 6	4 F 0 0 6
	C F G		C F G	4 F 0 7 3
	3 0 3		3 0 3	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34		4 J 0 0 4
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10		4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-142072 (P2000-142072)

(22) 出願日 平成12年 5 月15日 (2000. 5. 15)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 発明者 片岡孝介

滋賀県大津市坂本 2 - 4 - 64

(72) 発明者 古谷浩行

大阪府高槻市上土室 1 - 10 - 6 - 412

(72) 発明者 長谷直樹

滋賀県大津市比叡辻 2 - 5 - 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性ボンディングシート

(57) 【要約】

【課題】 十分な機械的強度を有しつつ、特に半田耐熱性、接着性に優れた銅張積層板に用いられる耐熱性ボンディングシートおよび銅張積層板の提供を目的とする。

【解決手段】 耐熱性ベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有する耐熱性ボンディングシートの熱可塑性ポリイミド層表面を不活性ガスを50%以上含有気体中でプラズマ放電処理あるいは大気中でコロナ処理した後、銅箔と積層することで優れた接着性、優れた半田耐熱性を有する銅張積層板を実現できる。本発明の耐熱性ボンディングシートは、特にフレキシブル銅張積層板に用いることができる。

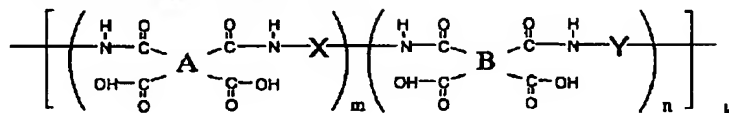
【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性樹脂からなるベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンディングシートにおいて、ベースフィルムと接していない熱可塑性ポリイミド層表面が、不活性ガスを50%以上含有する気体中でのプラズマ放電処理あるいは大気中での*

*コロナ放電処理を施されていることを特徴とする耐熱性ボンディングシート。

【請求項2】 前記熱可塑性ポリイミド層が、一般式(化1)

【化1】



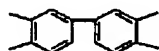
(式中、kは1以上の整数、m、nはm+nが1以上となるそれぞれ0以上の整数である。A,Bは4価の有機基、X,Yは2価の有機基を示す。)で表されるポリアミド酸から得られるポリイミドである請求項1記載の耐熱性ボンディングシート。

【請求項3】 前記一般式(化1)中のA、Bが下記一般式(化2)～(化10)

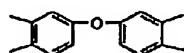
【化2】



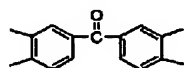
【化3】



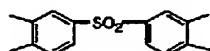
【化4】



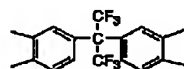
【化5】



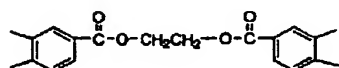
【化6】



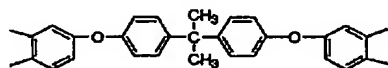
【化7】



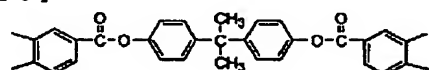
【化8】



【化9】



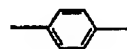
【化10】



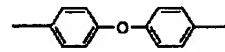
であることを特徴とする請求項1または2に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項4】 前記一般式(化1)中のX、Yが下記一般式(化11)～(化30)

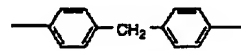
【化11】



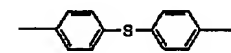
【化12】



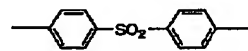
【化13】



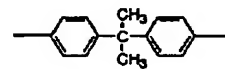
【化14】



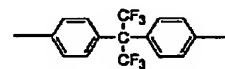
【化15】



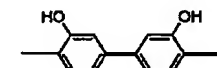
【化16】



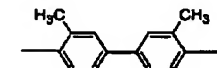
【化17】



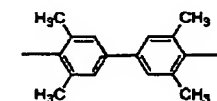
【化18】



【化19】



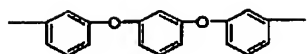
【化20】



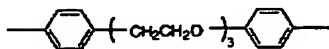
に示す4価の有機基の群から選択される少なくとも2種 50

3

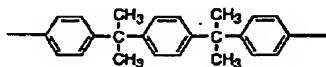
【化21】



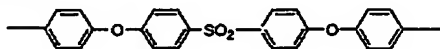
【化22】



【化23】



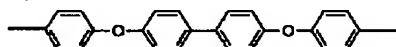
【化24】



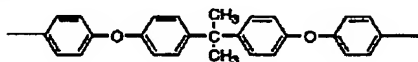
【化25】



【化26】



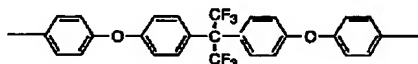
【化27】



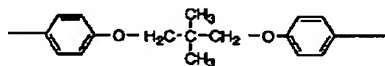
【化28】



【化29】



【化30】



に示す4種の有機基の群から選択される少なくとも2種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項5】前記熱可塑性ポリイミド層が、酸無水物を原料として得られるポリイミドであり、全酸無水物中にビフェニルテトラカルボン酸二無水物を50mol%以上含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項6】前記耐熱性樹脂からなるベースフィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項7】前記耐熱性樹脂からなるベースフィルムが、あらかじめその表面をプラズマ放電処理あるいは大気中でのコロナ放電処理を施されている請求項1～6の

4

いずれか一項に記載の耐熱性ボンディングシート。

【請求項8】前記熱可塑性ポリイミド層表面の水に対する接触角が50°以下でありかつ、銅張積層板に加工したときの銅箔との接着強度が9.8N/cm以上である請求項1～7のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項9】請求項1～8のいずれか一項に記載のボンディングシートの少なくとも片面に銅箔を積層した銅張積層板

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンディングシートに関し、さらに詳しくは、耐熱性、接着性、寸法特性に優れた耐熱性ボンディングシートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでおり、電子機器に用いられる電子部品の小型化、軽量化の要請が高まっている。これに伴い、電子部品の素材についても、耐熱性、機械的強度、電気特性等の諸物性がさらに求められ、半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線板にも、より高密度、高機能、かつ高性能なものが求められるようになってきた。フレキシブルプリント配線板（以下FPCと呼ぶ）に関しては、細線加工、多層形成等が行われるようになり、FPCに直接部品を搭載する部品実装用FPC、両面に回路を形成した両面FPC、複数のFPCを積層して層間を配線でつないだ多層FPCなどが出現してきた。

20

【0003】一般にFPCは柔軟で薄いベースフィルム上に回路パターンを形成し、その表面にカバー層を施した構成をしており、上述のようなFPCを得るためにはその材料として用いられる絶縁接着剤や絶縁有機フィルムの高性能化が必要となっている。具体的には、高い耐熱性、機械強度を有し、加工性、接着性、低吸湿性、電気特性、寸法安定性に優れることである。

【0004】現在のところFPCの絶縁有機フィルムには、諸特性に優れたポリイミド樹脂かなるフィルムが広く用いられている。絶縁接着剤には、低温加工性や作業性に優れたエポキシ樹脂やアクリル樹脂が用いられている。しかし、これらの接着剤は、特に耐熱性において充分でないことが分かっている。詳しくは150℃以上の温度に長時間さらされると、これら接着剤の劣化が起こり、種々特性に影響を与える。更にこれらの接着剤を用いる場合、ベースフィルム上に接着剤を塗布、乾燥した後、導体層（一般に銅箔が用いられている）と張り合わされるが、十分な接着を実現するために長時間の熱処理を行わなければならない等の問題を抱えている。

【0005】特にFPCの用途拡大に伴い、耐熱性に関

40

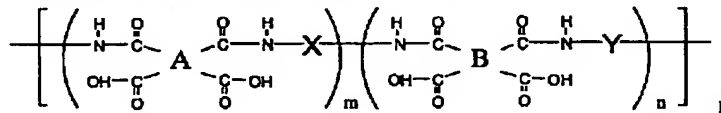
50

する課題を解決することが急務となっている。この問題解決のために、接着剤層を有しない2層FPCや熔融流動性に優れたポリイミド樹脂を用いたFPC等が提案されている。上記の接着剤層を有しない2層FPCに関しては、絶縁フィルム上に直接導体層を形成する方法と導体層に直接絶縁層を形成する方法が一般的である。絶縁層に直接導体層を形成する方法では、蒸着法やスパッタリング法で導体の薄層を形成した後、メッキ法で導体の厚層を形成する方法が用いられているが、薄層形成時にピンホールが発生しやすくまた絶縁層と導体層の十分な接着力を得ることが難しい等の問題を抱えている。

【0006】一方、導体層に直接絶縁層を形成する方法では、ポリイミド共重合体もしくはポリアミド共重合体の溶液を導体層に流延塗布、乾燥し絶縁層を形成する方法を用いているが、種々溶剤による導体層の腐食が起りやすい。また両面版を作製する際には2枚の片面版を作製した後で、これら片面版を張りあわすという煩雑な工程が必要となる等の問題を抱えている。

【0007】また、熔融流動性に優れたポリイミド樹脂を用いたFPCに関しては、特開平2-138789号、特開平5-179224号や特開平5-112768号で提案されている耐熱性樹脂からなるベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンディングシートを用いるが、優れた接着性、半田耐熱性、寸法安定性等を実現することが困難であった。

【0008】上記のごとく耐熱性に優れたFPCにはどのような形態を取るにしろ問題点があるが、生産性や特*



(式中、kは1以上の整数、m、nはm+nが1以上となるそれぞれ0以上の整数である。A、Bは4価の有機基、X、Yは2価の有機基を示す。)で表されるポリアミド酸から得られるポリイミドである1)記載の耐熱性ボンディングシート。

3) 前記一般式(化31)中のA、Bが下記一般式(化32)～(化40)

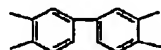
【0012】

【化32】



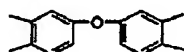
【0013】

【化33】



【0014】

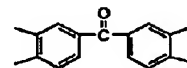
【化34】



40

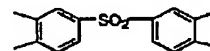
【0015】

【化35】



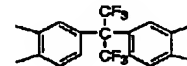
【0016】

【化36】



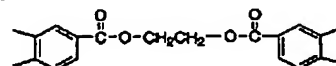
【0017】

【化37】



【0018】

【化38】



50

*性面を考慮した場合、耐熱性樹脂からなるベースフィルムに熱可塑性ポリイミドを積層したボンディングシートを用いる方法が最有利であると考えられる。ただし、このケースでも、耐熱性の向上のために熱可塑性ポリイミド層のガラス転移温度(Tg)を上げると、銅箔とのラミネート温度も上がることになり、銅箔との接着強度が不安定となり、FPCとしての特性が十分でない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】耐熱性樹脂からなるベースフィルムに熱可塑性ポリイミドを積層したボンディングシートにおける、高温でラミネートしても銅箔との接着強度に優れ、半田耐熱性に優れたボンディングシートを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の新規なボンディングシートおよび銅張積層板を提供するものであり、これにより上記課題を解決しうる。

1) 耐熱性樹脂からなるベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンディングシートにおいて、ベースフィルムと接していない熱可塑性ポリイミド層表面が、不活性ガスを50%以上含有する気体中でのプラズマ放電処理あるいは大気中でのコロナ放電処理を施されていることを特徴とする耐熱性ボンディングシート。

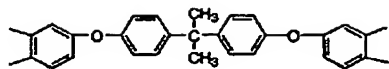
2) 前記熱可塑性ポリイミド層が、一般式(化31)

【0011】

【化31】

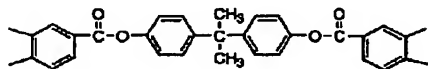
【0019】

【化39】



【0020】

【化40】



に示す4種の有機基の群から選択される少なくとも2種であることを特徴とする1)または2)に記載する耐熱性ボンディングシート。

4) 前記一般式(化31)中のX、Yが下記一般式(化41)～(化60)

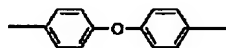
【0021】

【化41】



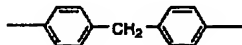
【0022】

【化42】



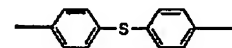
【0023】

【化43】



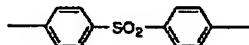
【0024】

【化44】



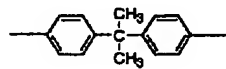
【0025】

【化45】



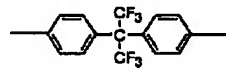
【0026】

【化46】



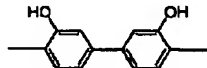
【0027】

【化47】



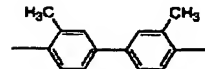
【0028】

【化48】



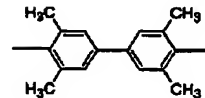
【0029】

【化49】



【0030】

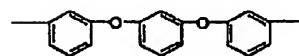
【化50】



10

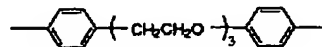
【0031】

【化51】



【0032】

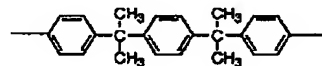
【化52】



20

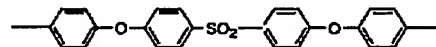
【0033】

【化53】



【0034】

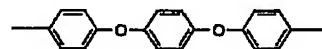
【化54】



【0035】

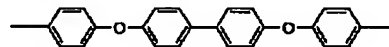
30

【化55】



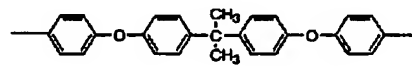
【0036】

【化56】



【0037】

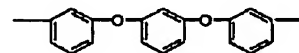
【化57】



40

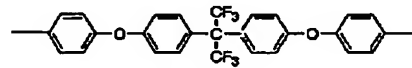
【0038】

【化58】



【0039】

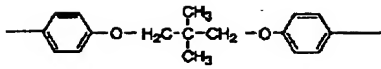
【化59】



50

【0040】

【化60】



に示す4価の有機基の群から選択される少なくとも2種であることを特徴とする1)~3)のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

5) 前記耐熱可塑性ポリイミド層が、酸無水物を原料として得られるポリイミドであり、全酸無水物中にビフェニルテトラカルボン酸二無水物を50mol%以上含有することを特徴とする1)~4)のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

6) 前記耐熱性樹脂からなるベースフィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする1)~5)のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

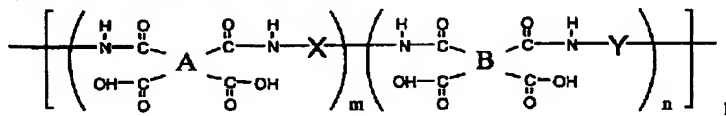
7) 前記耐熱性樹脂からなるベースフィルムが、あらかじめその表面をプラズマ放電処理あるいは大気中でのコロナ放電処理を施されてい1)~6)のいずれか一項に記載の耐熱性ボンディングシート。

8) 前記耐熱可塑性ポリイミド層表面の水に対する接触角が50°以下でありかつ、銅張積層板に加工したときの銅箔との接着強度が9.8N/cm以上である1)~7)のいずれか一項に記載する耐熱性ボンディングシート。

9) 1)~8)のいずれか一項に記載のボンディングシートの少なくとも片面に銅箔を積層した銅張積層板

【0041】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。本発明の、耐熱性樹脂からなるベースフィルム30の少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンディングシートに用いられる熱可塑性ポリイミド層(以下TPIという。)は、前駆体であるポリアミド酸共*



(式中、kは1以上の整数、m、nはm+nが1以上となるそれぞれ0以上の整数である。A、Bは4価の有機基、X、Yは2価の有機基を示す。)で表されるポリアミド酸であることが好ましく、前記一般式(化63)中のA、Bが下記一般式(化64)~(化72)

【0046】

【化64】



【0047】

【化65】

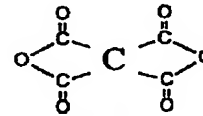


* 重合体をイミド化することにより得られる。ポリアミド酸共重合体溶液の調製方法について説明する。

【0042】ポリアミド酸共重合体は、酸二無水物とジアミンとを有機溶媒中で反応させることにより得られるが、本発明においては、まず、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気中において、一般式(化61)

【0043】

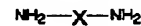
【化61】



(式中、Clは4価の有機基を示す。)で表される少なくとも一種の酸二無水物を有機溶媒中に溶解、又は拡散させる。この溶液に一般式(化62)

【0044】

【化62】



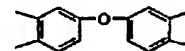
(式中、Xは2価の有機基を示す。)で表される少なくとも一種のジアミンを、固体の状態または有機溶媒溶液の状態に添加する。さらに、前記の一般式(化61)で表される1種又は2種以上の酸二無水物の混合物を固体の状態または有機溶媒溶液の状態に添加し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を得る。また、この反応において、上記添加手順とは逆に、まずジアミンの溶液を調製し、この溶液中に固体状の酸二無水物または酸二無水物の有機溶媒溶液を添加してもよい。反応時間は30分間~3時間である。かかる反応により熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液の接着剤が調製される。

【0045】前記ポリイミド酸は、一般式(化63)

【化63】

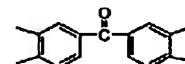
【0048】

【化66】



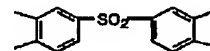
【0049】

【化67】



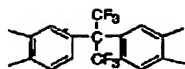
【0050】

【化68】

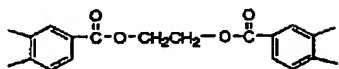


11

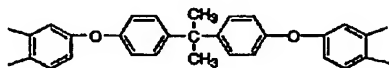
【0051】
【化69】



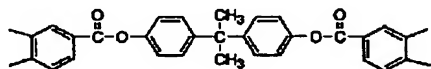
【0052】
【化70】



【0053】
【化71】



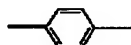
【0054】
【化72】



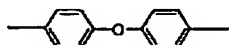
に示す4価の有機基の群から選択される少なくとも2種であることが好ましい。また、全酸無水物中にビフェニルテトラカルボン酸二無水物を50mol%以上含有することが特に好ましい。

【0055】さらに、前記一般式中のX、Yは、下記一般式(化73)～(化74)

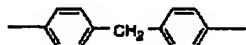
【0056】
【化73】



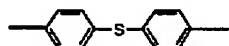
【0057】
【化74】



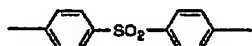
【0058】
【化75】



【0059】
【化76】



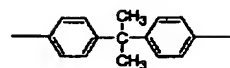
【0060】
【化77】



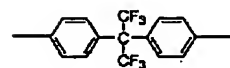
【0061】
【化78】



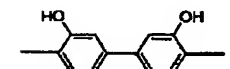
12



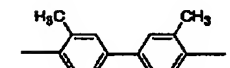
【0062】
【化79】



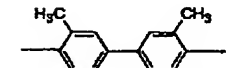
【0063】
【化80】



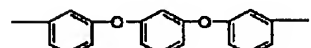
【0064】
【化81】



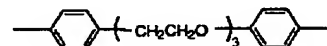
【0065】
【化82】



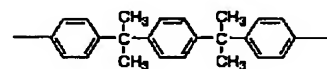
【0066】
【化83】



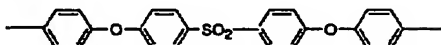
【0067】
【化84】



【0068】
【化85】



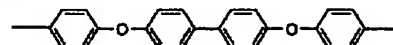
【0069】
【化86】



【0070】
【化87】



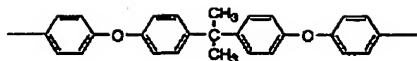
【0071】
【化88】



13

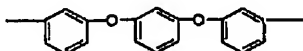
【0072】

【化89】



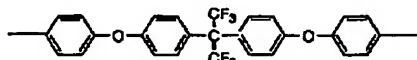
【0073】

【化90】



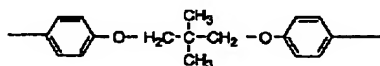
【0074】

【化91】



【0075】

【化92】



に示す4種の有機基の群から選択される少なくとも2種であることが好ましい。ポリアミド酸の合成反応に使用される有機溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒を挙げることができる。これらを1種類のみで用いることも、2種あるいは3種以上からなる混合溶媒も用いることもできる。また、これらの極性溶媒とポリアミド酸の非溶媒とからなる混合溶媒も用いることもできる。ポリアミド酸の非溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ等を挙げることができる。

【0076】係るポリアミド酸共重合体及びポリイミド共重合体の分子量は特に規制されるものではないが、耐熱性接着剤としての強度を維持するためには、数平均分子量が5万以上、さらには8万以上、特に10万以上が好ましい。接着剤であるポリアミド酸共重合体（溶液）の分子量はGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定が可能である。

【0077】次に、この前駆体であるポリアミド酸溶液からポリイミドを得るためには、熱的又は化学的に脱水閉環（イミド化）する方法を用いればよい。具体的には熱的に脱水閉環（イミド化）する方法では、上記ポリアミド酸の溶液を耐熱性樹脂からなるベースフィルム上に塗布して膜状とし、有機溶媒を蒸発させ乾燥することにより自己支持体の膜を得る。さらに有機溶媒の蒸発は150℃以下の温度で約5分間～90分間行うのが好ましい。次に、これを加熱乾燥してイミド化する。イミド化させる際の加熱温度は150℃～400℃の範囲が好ま

14

しい。特に最終の熱処理は300℃以上が好ましい。さらに好ましくは300～400℃が好ましい。加熱時間は厚みや最高温度によって異なるが、一般には最高温度に達してから10秒～10分の範囲が好ましい。

【0078】化学的に脱水閉環（イミド化）する方法では、上記ポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒の第3級アミンとを加え、熱的に脱水する場合と同様の方法で処理すると、熱的に脱水する場合よりも短時間で所望のポリイミド膜が得られる。

10 【0079】また、触媒として使用される第3級アミンとしては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、イソキノリンなどが好ましい。

【0080】本発明で用いられるベースフィルムはFPC等のベースフィルムとして使用可能なものであればいかなるフィルムを用いてもよいが、特に耐熱性に優れた特性を有するポリイミドフィルムが好ましく用いられ、非熱可塑性ポリイミドフィルムが特に好ましい。具体的には、ベースフィルムとして用いるポリイミドフィルムは、例えば、「アビカル（登録商標：鐘淵化学工業株式会社製）のような接着性を有しないポリイミドフィルムを用いることができるが、その他いかなる構造のポリイミドフィルムであってもよい。

【0081】本発明の耐熱性ボンディングシートにおいては、ベースフィルムもあらかじめプラズマ処理あるいはコロナ放電処理等の表面処理を施されたものを用いることが好ましく、これにより、さらに接着強度を向上させることができる。表面処理の条件は特に制限はないが、例えば、後述の熱可塑性ポリイミドフィルム表面を処理する方法と同様の方法が適用できる。

【0082】本発明のボンディングシートとするには、例えば、前記ポリアミド酸の溶液をグラビアロールなどを用いて必要に応じ片面もしくは両面に塗布し、加熱乾燥することで得られる。好ましくは100～150℃で数分間乾燥し、その後300～400℃でさらに加熱してイミド化し、所望のボンディングシートを得る。

【0083】続いてプラズマ放電処理およびコロナ処理について説明する。プラズマ処理のガス種類、ガス圧、処理密度は特に限定されないが、ガス圧に関しては、13300～133000Paの範囲の圧力下で行うことが好ましい。プラズマガスを形成するのに用いられ得るガスは、不活性ガスを50%以上含有していることが好ましい。さらには80%以上、特に90%以上が好ましく、不活性ガスの具体例としては、例えば、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン、ネオン、ラドン、窒素等が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0084】また、不活性ガスと混合するガスとしては、酸素、空気、一酸化炭素、二酸化炭素、四塩化炭素、クロロホルム、水素、アンモニア、カーボンテトラ

50

フルオライド、トリクロロフルオロエタン、トリフルオロメタン等が挙げられる。

【0085】好ましい混合ガスの組み合わせは、アルゴン/酸素、アルゴン/アンモニア、アルゴン/ヘリウム/酸素、アルゴン/二酸化炭素、アルゴン/窒素/二酸化炭素、アルゴン/ヘリウム/窒素、アルゴン/ヘリウム/窒素/二酸化炭素、アルゴン/ヘリウム、アルゴン/ヘリウム/アセトン、ヘリウム/アセトン、ヘリウム/空気、アルゴン/ヘリウム/シランである。処理密度は、100～10000W・min/m²の範囲が好ましい。更に好ましくは、300～7000W・min/m²の範囲が好ましい。上記範囲を大きく逸脱すると所望の効果が得られない傾向にある。

【0086】コロナ処理のガス種類、ガス圧、処理密度は特に限定されない。一般的には、大気中で行われる。処理密度は、100～10000W・min/m²の範囲が好ましい。更に好ましくは、300～7000W・min/m²の範囲が好ましい。上記範囲を大きく逸脱すると所望の効果が得られない傾向にある。

【0087】このようにして得られたボンディングシートの片側または両側に銅箔を重ねて熱圧着することにより、銅張積層板が得られる。

【0088】本発明においては、その熱可塑性ポリイミド層の表面の水に対する接触角が50℃以下でありかつ、前記ボンディングシートと銅箔を張り合わせて銅張積層板に加工したときの銅箔との接着強度が9.8N/cm以上である耐熱性ボンディングシートを得ることができる。また、40℃/90%/96時間吸湿処理後の半田浴ディップ試験(280℃ 10秒間)を行った場合にも、銅箔部分の外観異常が発生しない半田耐熱性に優れた銅張積層板を得ることができる。

【0089】以上、本発明に係る耐熱性ボンディングシートの実施の形態について説明したが、本発明はこれによって限定されるものではなく、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた状態で実施しうるものである。以下の実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでもない。

【0090】

【実施例】(実施例1) 室温で窒素置換をした3000mlの三口のセパラブルフラスコに369.6gの2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPPという。)、2125.2gのジメチルホルムアミド(以下、DMFという。)を採り、スターラーを用いて攪拌することにより十分に溶解させた。15分間攪拌の後、257.2gの-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、BPDAという。)を粉体で投入し反応させた。60分間の攪拌の後、さらに7.0gのBPDAを100gのDMFに添加したスラリーを、フラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、3000gのDMFを投入し1時間攪拌しポリアミド酸溶液を得た。次に、このポリアミド酸溶液を大気中で240W・min/m²の密度でコロナ放電処理の施されたベースフィルム12.5NPI(鐘淵化学社製)の両面上にTPIの最終厚みが片面6.5μmになるように塗布し、100℃で6分間加熱した後、390℃で2分間加熱し、ボンディングシートを得た。その後このボンディングシートのTPI層表面に表1に示すプラズマ処理あるいは表2に示すコロナ放電処理を施した。プラズマ処理時のガスは、Ar/He/N₂とし、それらの比率は6:4:0.5とした。また、コロナ放電処理は大気中で行った。得られたボンディングシートのTPI面に18μm厚の圧延銅箔を重ね、その上に25μm厚ポリイミドフィルムを離型フィルムとして配設して、ダブルベルトプレス機(DBP)にてラミネートし銅張積層板を得た。ラミネート温度は340℃、圧力70kgf/cm、ラミネート時間約1分間であった。得られた銅張積層板について、JIS C6481に従い接着強度(N/cm)、およびJIS 6471に従い半田耐熱性を測定した。また、ボンディングシートのTPI層表面の水に対する接触角は協和界面科学(株)製CA-DT-A型にて測定した。その結果を表1、2に示す。

【0091】半田耐熱性は、吸湿(40℃、90%RH、96時間)後に280℃・10秒間半田浴に浸せし、外観上の不具合の発生有無で判定を行った。

【0092】

【表1】

表 1

プラズマ処理条件	接触角 (°)	ピール強度 (N/cm)	半田耐熱性 C-96/40/90
Ar:He:N ₂ =8:2:0.2 100W・min/m ² 13300Pa	41	11.0	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =8:2:0.2 1000W・min/m ² 13300Pa	37	10.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =8:2:0.2 10000W・min/m ² 13300Pa	43	9.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =8:2:0.2 100W・min/m ² 101080Pa	38	10.9	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =8:2:0.2 1000W・min/m ² 101080Pa	37	9.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =8:2:0.2 10000W・min/m ² 101080Pa	39	10.8	フクレ無し

【0093】

* * 【表2】

表 2

コロナ処理条件	接触角 (°)	ピール強度 (N/cm)	半田耐熱性 C-96/40/90
大気中 100W・min/m ²	37	10.8	フクレ無し
大気中 1000W・min/m ²	43	9.8	フクレ無し
大気中 10000W・min/m ²	39	9.8	フクレ無し

(実施例2) 実施例1と同様の手順でポリアミド酸を得、プラズマ処理 (Ar:He:N₂=8:2:0.2、1390W/min/m²) を施された17HP (鐘淵化学社製) ベースのボンディングシート (TPI層の最終厚みは片面4μm) を作製した後、ボンディングシートのTPI層表面に表3に示す条件でプラズマ処理あるいは表4に示すコロナ放電処理

30 を施した後、DBPを用いて銅張積層板を作製し特性を評価した。ラミネート温度、圧力、ラミネート時間は実施例1と同様であった。その結果を表3、4に示す。

【0094】

【表3】

表3

プラズマ処理条件	接触角 (°)	ピール強度 (N/cm)	半田耐熱性 C-96/40/90
Ar:He:N ₂ =6:4:0.5 100W・min/m ² 13300Pa	39	9.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =6:4:0.5 1000W・min/m ² 13300Pa	35	11.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =6:4:0.5 10000W・min/m ² 13300Pa	43	9.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =6:4:0.5 100W・min/m ² 101080Pa	37	10.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =6:4:0.5 1000W・min/m ² 101080Pa	39	9.8	フクレ無し
Ar:He:N ₂ =6:4:0.5 10000W・min/m ² 101080Pa	43	10.5	フクレ無し

【0095】

* * 【表4】

表4

コロナ処理条件	接触角 (°)	ピール強度 (N/cm)	半田耐熱性 C-96/40/90
大気中 100W・min/m ²	45	10.8	フクレ無し
大気中 1000W・min/m ²	42	9.8	フクレ無し
大気中 10000W・min/m ²	46	9.8	フクレ無し

(実施例3) 室温で窒素置換をした2000mlの三口のセパラブルフラスコに219.6gのBAPPと1282.8gのDMFを採りスターラーを用いて攪拌することにより十分に溶解させた。15分間の攪拌の後、141.6gのBPDAと15.4gの3,3',4,4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下、TMEGという。)を粉体で投入した。30分間攪拌の後、さらに6gのTMEGを100gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、2000gのDMFを投入し1時間攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。次に、このポリアミド酸溶液を用いて実施例2と同様に

30 して、17HPベースのボンディングシートを得た。その後このボンディングシートのTPI層表面に表5に示すプラズマ処理あるいは表6に示すコロナ放電処理を施した。プラズマ処理時のガスは、Ar/He/N₂とした。また、コロナ放電処理は大気中で行った。得られたボンディングシートを用いDBPにて銅張積層板を得、特性を評価した。ラミネート温度は340℃、圧力は70kgf/cm ラミネート時間は約30秒であった。その結果を表5、6に示す。

【0096】

【表5】

40

表5

プラズマ処理条件	接触角 (°)	ピール強度 (N/cm)	半田耐熱性 C-96/40/90
Ar/He/N ₂ =8:2:0.2 100W・min/m ² 13300Pa	40	10.8	フクレ無し
Ar/He/N ₂ =8:2:0.2 1000W・min/m ² 13300Pa	37	9.8	フクレ無し
Ar/He/N ₂ =8:2:0.2 10000W・min/m ² 13300Pa	41	10.3	フクレ無し
Ar/He/N ₂ =8:2:0.2 100W・min/m ² 101080Pa	35	9.9	フクレ無し
Ar/He/N ₂ =8:2:0.2 1000W・min/m ² 101080Pa	36	9.8	フクレ無し
Ar/He/N ₂ =8:2:0.2 10000W・min/m ² 101080Pa	39	10.6	フクレ無し

【0097】

* * 【表6】

表6

コロナ処理条件	接触角 (°)	ピール強度 (N/cm)	半田耐熱性 C-96/40/90
大気中 100W・min/m ²	40	9.9	フクレ無し
大気中 1000W・min/m ²	38	9.8	フクレ無し
大気中 10000W・min/m ²	42	10.2	フクレ無し

(比較例1、2) ボンディングシートのTPI層表面にブ 30※示す。

ラズマ処理あるいはコロナ処理の施されていないボンデ 【0098】

ィングシートを用い、実施例1と同様にDBPを用いて 【表7】

銅張積層板を作製し特性を評価した。その結果を表7に※

表7

ベースフィルム	接触角 (°)	ピール強度 (N/cm)	半田耐熱性 C-96/40/90
12.5NPI	80	6.9	フクレ有り
17HP	77	5.9	フクレ有り

【0099】

【発明の効果】 以上のように、本発明に係るボンディン
グシートは、特に銅箔とのピール強度、半田耐熱性に優
れる銅張積層板を実現でき、FPCやリジット・フレック ★

40★ ス基板材料、COL及びLOCパッケージ、MQM等の新規高密
度実装材料用途に好適であり、その他用途は特に限定さ
れない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08J 7/04

C09J 7/02

識別記号

FI

C08J 7/04

C09J 7/02

ターマコード (参考)

F

Z

H05K 1/03 610
// C08L 79:08

H05K 1/03 610N
C08L 79:08 A

Fターム(参考) 4F006 AA39 AB38 BA01 CA08 DA04
EA03
4F073 AA01 BA31 BB01 CA01 CA21
CA63 CA65
4F100 AB17D AB33D AK01A AK46C
AK49B AT00A BA03 BA06
BA07 BA10D EJ55B EJ55C
EJ60B EJ60C EJ61B EJ61C
GB43 JB16B JB16C JJ03
JJ03A JK06
4J004 AA11 AB05 CA06 CC02 FA05
4J043 PA04 PA06 PC015 PC065
QB26 QB31 RA34 SA06 SB03
TA14 TA22 TB03 UA121
UA122 UA131 UA132 UA141
UA151 UB011 UB021 UB061
UB062 UB111 UB121 UB122
UB152 UB162 UB281 UB301
UB302 ZB50